

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Determinação de peróxido de hidrogênio
utilizando eletrodo de pasta de carbono
contendo paládio disperso**

Mirella Lucas de Carvalho

Orientadora: Prof^a Dr^a Iolanda da Cruz Vieira

Florianópolis/SC
Junho/2008

Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodo de pasta de carbono contendo paládio disperso

MIRELLA LUCAS DE CARVALHO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal de Santa Catarina, para
obtenção do título de Bacharel em Química, sob a
orientação da Prof^a Dr^a IOLANDA DA CRUZ VIEIRA.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ailton e Marion, por todo amor e incentivo. Sem eles nada seria possível.

Ao meu irmão Juan por sempre ter me ajudado.

Ao meu grande amigo Murilo, fundamental na minha graduação.

À Professora Dr^a Iolanda C. Vieira pela oportunidade, orientação e paciência durante meu trabalho.

Aos meus amigos do curso de Química, Edna, Carol, Mateus, em especial minhas queridas, Flávia e Isabel, e a todos os outros que me acompanharam.

Aos colegas do laboratório Quitech (Suellen em especial) e laboratório de Biocatálise pela ajuda, companheirismo e paciência.

À Universidade Federal de Santa Catarina e a todos os professores do Departamento de Química.

Ao programa PIBIC/CNPq – BIP/UFSC pela bolsa concedida.

A Deus.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Glossário	viii
Resumo	ix

1. Introdução

1.1. Peróxido de hidrogênio	01
1.2. Paládio	02
1.3. Eletrodo de pasta de carbono	03
1.4. Voltametria cíclica	03
1.5. Cronoamperometria	04
1.6. Volumetria de óxido-redução	05

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral	06
2.2. Objetivo específico	06

3. Parte Experimental

3.1. Equipamentos	07
3.2. Reagentes e soluções	07
3.3. Construção dos eletrodos de trabalho	08
3.4. Repetibilidade e reprodutibilidade	08
3.5. Estudo de recuperação	08
3.6. Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando Cronoamperometria	09
3.7. Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando volumetria de óxido-redução	09

4. Resultados e Discussão

4.1.	Eletrodo modificado com pd vs eletrodo pasta de carbono	10
4.2.	Estudo do potencial de oxidação	12
4.3.	Estudo do pH	13
4.4.	Estudo da concentração da solução tampão	14
4.5.	Influência da porcentagem de paládio	15
4.6.	Repetibilidade e reprodutibilidade	16
4.7.	Curva analítica para o peróxido de hidrogênio	17
4.8.	Estudo de recuperação	18
4.9.	Determinação de peróxido de hidrogênio em amostra comercial	19

5. Conclusão

6. Referências Bibliográficas

Lista de Figuras

Figura 1.	Estrutura cristalina do grafite	03
Figura 2.	Voltamograma cíclico	04
Figura 3.	Corrente em função do tempo	05
Figura 4.	Voltamogramas cíclicos: (a) eletrodo de pasta de carbono e (b) eletrodo de pasta de carbono modificado com paládio em solução tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 10,0	10
Figura 5.	Reação de oxidação do peróxido de hidrogênio na presença de paládio.	11
Figura 6.	Cronoamperogramas obtidos em potenciais de oxidação: (A) 0,9; (B) 1,0 e (C) 1,1 V. Estudo do (D) potencial de oxidação (0,9 a 1,1 V) sobre a resposta do eletrodo em solução de peróxido de hidrogênio 9,80x10 ⁻³ mol L ⁻¹ .	12
Figura 7.	Voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas obtidos em pH (A) 8,0; (B) 9,0; (C) 10; (D) 11 e (E) 12,0. Efeito do (E) pH sobre a resposta do eletrodo de trabalho em solução de peróxido de hidrogênio 9,80x10 ⁻³ mol L ⁻¹ .	14
Figura 8.	Estudo da concentração (0,05 e 0,10 mol L ⁻¹) da solução tampão borato (pH 10,0) sobre a resposta do sensor em solução de peróxido de hidrogênio 9,80x10 ⁻³ mol L ⁻¹	15
Figura 9.	Estudo da porcentagem de Pd (0,0 - 30,0 %) sobre a resposta do eletrodo em solução de peróxido de hidrogênio 9,80x10 ⁻³ mol L ⁻¹	16
Figura 10	Cronoamperograma em solução tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 10,0 utilizando o eletrodo modificado com Pd em peróxido de hidrogênio: 4,87x10 ⁻⁵ ; 9,70x10 ⁻⁵ ; 1,45x10 ⁻⁴ ; 1,92x10 ⁻⁴ ; 2,39x10 ⁻⁴ ; 2,85x10 ⁻⁴ ; 3,31x10 ⁻⁴ ; 3,77x10 ⁻⁴ e 4,22x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ .	17

Figura 11	Curva analítica para o peróxido de hidrogênio.	18
Figura 12	Gráfico de adição de padrão para a amostra A utilizando o eletrodo modificado.	20

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Faixas Lineares e limites de detecção para diferentes eletrodos usados para determinação de peróxido de hidrogênio	02
Tabela 2.	Estudo de recuperação do peróxido de hidrogênio	17
Tabela 3.	Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada comercial usando eletrodo modificado com paládio e volumetria de óxido-redução.	18

Glossário

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

Ag/AgCl – Eletrodo de referência prata-cloreto de prata

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

Epa - Potencial de pico anódico

Epc - Potencial de pico catódico

Ipa - Corrente de pico anódica

Ipc - Corrente de pico catódica

V - Volt

VC - Voltametria cíclica

PPD = Poli-2,6-piridinadiazina

CotCAPc= ácido ftalocianina de cobalto tetracarboxílico

HRP= enzima peroxidase de raiz forte

PCV = violeta de pirocatecol

RESUMO

O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural em muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta em oxigênio molecular e água. Seus derivados podem ser utilizados para tratamento de poluentes como cloro, aldeídos entre outros.

Neste trabalho, um eletrodo a base de pasta de carbono modificado com paládio foi construído, avaliado e utilizado para a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada comercial.

O eletrodo foi construído a partir de uma pasta de carbono contendo 70/20/10 (% m/m) de pó de grafite/Nujol/Pd, respectivamente.

Para avaliar o melhor desempenho do eletrodo proposto, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar o efeito catalítico.

A técnica de cronoamperometria foi utilizada para a determinação de peróxido de hidrogênio. O parâmetro potencial desta técnica foi otimizado e empregado nas medidas eletroquímicas. A melhor corrente anódica foi obtida em solução tampão borato 0,1 mol L⁻¹, pH 10,0 , potencial 0,9 V.

A curva analítica obtida para o peróxido de hidrogênio foi linear no intervalo de concentração de $4,87 \times 10^{-5}$ a $4,22 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com equação da reta de $I_{pa}(\mu A) = -2,84 \times 10^{-3} + 3,96 \times 10^3 [H_2O_2]$, $r = 0,9998$. O desvio padrão relativo obtido no estudo de repetibilidade (n=6) foi de 12,7%, e no estudo da reprodutibilidade (n=3) foi de 15,0 %.

A porcentagem de recuperação do peróxido de hidrogênio na amostras de água oxigenada comerciais variou de 93,48 a 109,80 % e o teor de 2,96 a 3,56 % usando o método de adição múltipla de padrão.

Palavras chave: peróxido de hidrogênio, paládio, cronoamperometria.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural encontrado em muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta em oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido).^{1,2}

Está presente em inúmeras reações biológicas como principal produto de várias oxidases e é um parâmetro importante na quantificação destes bio-processos.^{3,4} O peróxido de hidrogênio pode ser aplicado, e usado para tratamento de poluentes como cloro, aldeídos entre outros.⁵

O H_2O_2 pode ser determinado por volumetria^{6,7}, espectrofotometria^{8,9}, fluorimetria,¹⁰ quimiluminescência^{11,12} cromatografia^{13,14} e por métodos eletroquímicos.¹⁶⁻²³ Com exceção dos métodos eletroquímicos, os métodos citados na literatura para determinação do peróxido de hidrogênio, são vulneráveis a espécies interferentes e geralmente requerem o uso de reagentes de preços elevados. Por isso cresce o uso de técnicas eletroquímicas como a cronoamperometria, que demonstra boa seletividade e sensibilidade. A tabela 1 mostra alguns biossensores e eletrodos modificados utilizados para determinação de peróxido de hidrogênio reportados na literatura¹⁶⁻²³.

Tabela 1 – Faixas Lineares e limites de detecção para diferentes eletrodos usados para determinação de peróxido de hidrogênio.

Peróxido de hidrogênio (mM)				
Material	Eletrodo	Faixa linear	Limite de detecção	Referência
Paládio	Pasta carbono	$1,5 \times 10^{-4}$ a $7,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-4}$	16
Peroxidase	Au	$7,0 \times 10^{-2}$ a 8,8	$2,0 \times 10^{-4}$	17
PPD	Au	$1,7 \times 10^{-3}$ a 3,0	$1,0 \times 10^{-3}$	18
CotCAPc	Au	$5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4}$	19
HRP	Pt	0,1 a 0,7	$9,9 \times 10^{-4}$	20
PCV	Ceramica de carbono	$7,8 \times 10^{-3}$ a $1,6 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-3}$	21
Peroxidase	Epóxi-carbono	$7,5 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-4}$	22
HRP	Carbono vítreo	$1,9 \times 10^{-4}$ a $1,35 \times 10^{-3}$	$4,75 \times 10^{-5}$	23

PPD = Poli-2,6-piridinadiazina; CotCAPc = ácido ftalocianina de cobalto tetracarboxílico; HRP = enzima peroxidase de raiz forte; PCV = violeta de pirocatecol.

1.2 Paládio

Materiais contendo os metais tais como, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, são largamente empregados na indústria e na manufatura de componentes eletrônicos, em eletrodeposições, no preparo de catalisadores, na síntese de produtos químicos (química fina) e em reações de hidrogenação catalítica²⁴. Isso é devido às peculiares propriedades físicas e químicas dos compostos desses elementos²⁵.

O paládio (Pd) é o mais utilizado nestes tipos de reações devido ao seu poder de adsorver seletivamente algumas moléculas.¹⁶ Sendo assim, os químicos analíticos buscam as propriedades catalíticas destes metais para utilizar na detecção de analitos de interesse ambiental ou farmacológico.

1.3 Eletrodo de pasta de carbono

Grafite é um dos alótropos do carbono, condutor, e bastante usado na construção de eletrodos. A pasta de carbono é produzida a partir da mistura de pó de grafite e de um óleo mineral, como por exemplo, o Nujol. O hidrocarboneto utilizado para formar a pasta deve ser inerte, ter baixa solubilidade no solvente de interesse e ser pouco volátil.^{26, 27}

Cada carbono possui hibridização sp^2 e a presença dos elétrons deslocalizados é o grande responsável pela condutividade^{27,28}. A estrutura cristalina do grafite é mostrada na Figura 1.

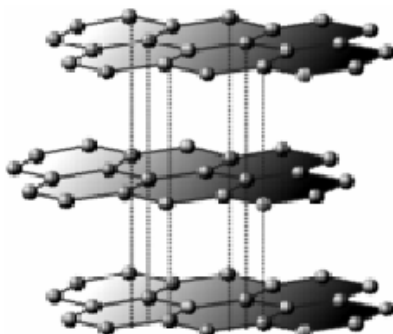


Figura 1 - Estrutura cristalina do grafite.

1.4 Voltametria cíclica

Voltametria cíclica é uma técnica comumente empregada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Possui ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários e na

detecção da existência de reações acopladas envolvendo produtos formados nos eletrodos²⁹.

Inicia-se a aplicação do potencial de um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com o aumento do potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso, até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução como mostra a Figura 2. Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são: potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}), corrente de pico catódica (I_{pc}) e corrente de pico anódica (I_{pa})²⁹.

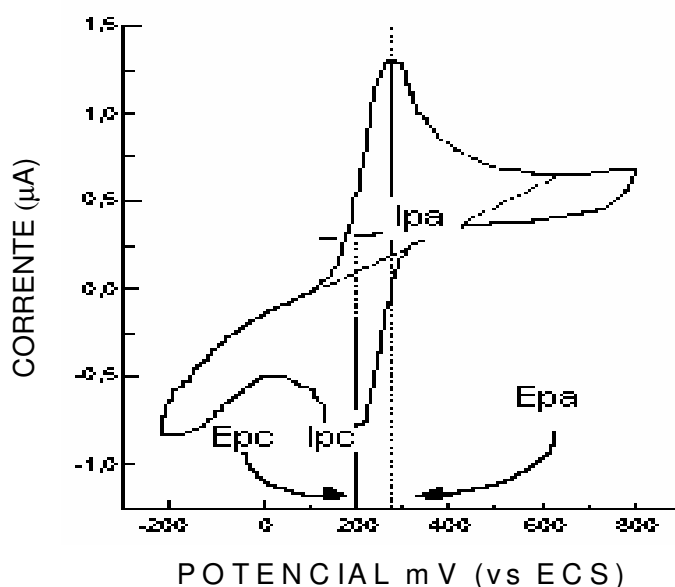


Figura 2 - Voltamograma cíclico.

1.5 Cronoamperometria

Cronoamperometria é uma técnica eletroquímica na qual o potencial do eletrodo de trabalho é controlado, e a corrente resultante dos processos faradaicos que ocorrem no eletrodo é monitorada em função do tempo (Figura

3). O sinal de excitação na cronoamperometria tem o potencial inicial em um valor onde nenhuma corrente faradaica, (resultante de um processo redox) ocorre, até um potencial, onde a concentração superficial das espécies eletroativas tenha tornado-se zero.²⁶ É comumente usada para medidas do coeficiente de difusão de espécies eletroativas na área superficial do eletrodo. Nessa técnica, as medidas consistem em pulsar o potencial do eletrodo de trabalho repetitivamente num intervalo fixo de tempo.³⁰

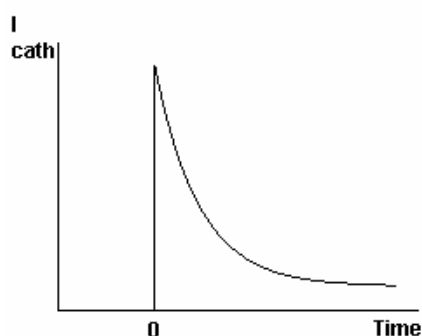


Figura 3 – Corrente em função do tempo

1.6 Volumetria de óxido-redução

Volumetria é um método de análise química quantitativa que se fundamenta na medição do volume de solução de um reagente necessário e suficiente para efetuar determinada reação.

Em uma volumetria, as reações em questão precisam ser extremamente rápidas, possuir uma equação química definida, permitir o uso de meios satisfatórios para detecção do ponto final, entre outros.

Em uma análise volumétrica de reação redox uma condição é apresentar potenciais favoráveis, mas, além disso, os agentes redutores e oxidantes precisam ser estáveis no solvente a ser utilizado, comumente a água.³¹

A volumetria de óxido-redução é amplamente utilizada para determinação de peróxido de hidrogênio e também outros analitos citados na literatura^{6,7} por ser uma técnica de fácil manuseio, baixo custo e apresentar resultados rápidos e precisos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo construir um eletrodo de pasta de carbono contendo paládio disperso e usar na determinação de peróxido de hidrogênio em amostras farmacêuticas utilizando cronoamperometria como técnica.

2.2 Objetivos específicos

- Construir um eletrodo de pasta de carbono contendo paládio disperso e avaliar as respostas analíticas.
- Utilizar a cronoamperometria para otimizar alguns parâmetros experimentais: pH, concentração da solução tampão, curva analítica, linearidade.
- Empregar a cronoamperometria na determinação de peróxido de hidrogênio em amostras farmacêuticas e utilizar a volumetria de óxido-redução como método comparativo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Os eletrodos de trabalho utilizados foram construídos a partir de pasta de carbono modificada com paládio e embutidos em seringas com capacidade para 1 mL. O contra-eletrodo usado foi de platina com área de 7 x 5 mm e o de referência de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) com solução interna de KCl 3 mol L⁻¹.

As medidas ciclovoltagemétricas e cronoamperométricas foram feitas em uma célula de vidro sem compartimento divisório com capacidade para 20 mL utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato, AUTOLAB modelo PGSTAT 12.

Um agitador magnético da Hanna modelo HI 190 M foi utilizado para homogeneização das soluções a cada adição do analito e o tempo de agitação controlado com um cronômetro Tenlon.

Para as medidas de pH utilizou-se um pHmetro da Micronal modelo B-474, com um eletrodo de vidro combinado Micronal contendo solução interna KCl 3,0 mol L⁻¹ saturada com KCl.

3.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram: tetraborato de sódio anidro (Ecibra), ácido clorídrico (F. Maia), ácido sulfúrico (Vetec), hidróxido de sódio (Vetec), peróxido de hidrogênio (Vetec), Nujol (Aldrich), pó de grafite (Archeson), permanganato de potássio (F. Maia), oxalato de sódio (Vetec).

A solução tampão borato 0,1 mol L⁻¹ foi preparada dissolvendo 20,12 g de tetraborato de sódio anidro em água destilada e completou-se o volume de 1000 mL com a mesma. A solução tampão borato (pH 9,3) foi ajustada com ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ para pH 8,0 e 9,0, e ajustada com uma solução de NaOH 4,0 mol L⁻¹ para pH para 10,0 , 11,0 e 12,0.

A solução de permanganato de potássio 0,02 mol L⁻¹ foi preparada dissolvendo 3,30 g de KMnO₄ anidro em água destilada e completou-se o volume de 1000 mL com a mesma. A solução foi aquecida até ebulição e

fervida moderadamente durante 50 minutos. Foi deixada em repouso durante uma noite e filtrada em um cadinho.

A solução padrão de oxalato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo 6,70 g do padrão primário $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ previamente seco, em água destilada e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume.

A solução estoque de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada utilizando 1,0 mL de H_2O_2 30% e completando-se o balão volumétrico com água destilada para 100 mL. As soluções de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas diariamente utilizando 1,0 mL de H_2O_2 $9,80 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e completando-se o balão volumétrico com água destilada para 10,0 mL.

3.3 Construção dos eletrodos de trabalho

Para obtenção dos eletrodos de trabalho macerou-se 70 mg (70% m/m) de pó de grafite e 10 mg de pó de grafite contendo paládio disperso (10% m/m) durante 20 minutos. Em seguida, foi adicionado nesta mistura 20 mg (20 % m/m) de Nujol e macerado por mais 20 minutos. Após a homogeneização, a pasta obtida foi colocada em uma seringa de 1,0 mL e um fio de cobre foi conectado para efetuar o contato elétrico.

3.4 Repetibilidade e reprodutibilidade

Os testes de repetibilidade e reprodutibilidade foram realizados com 10 mL da solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0) e peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas de corrente foram realizadas por cronoamperometria em potencial 0,9 V.

3.5 Estudo de recuperação

O estudo de recuperação foi realizado com 10 mL da solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0), 0,5 mL da amostra comercial contendo peróxido de hidrogênio. Foram adicionadas concentrações de peróxido de hidrogênio em

três concentrações 3,14; 4,69 e 6,22 mg L⁻¹. As medidas de corrente foram realizadas por cronoamperometria em um potencial de 0,9 V.

3.6 Determinação de peróxido de hidrogênio por cronoamperometria

Foram selecionadas quatro amostras de água oxigenada comercial (A, B, C e D) para a determinação do teor de peróxido de hidrogênio. A quantificação por cronoamperometria foi realizada em uma célula eletroquímica contendo 10,0 mL da solução tampão borato 0,1 mol L⁻¹ (pH 10), 0,5 mL da amostra contendo peróxido de hidrogênio.

O método de adição múltipla de padrão foi utilizado para a determinação de peróxido de hidrogênio na amostra. Inicialmente, foi obtida a corrente anódica da amostra. Em seguida, foram feitas adições do padrão de peróxido de hidrogênio na célula eletroquímica e, após cada adição, as correntes foram obtidas.

3.7 Determinação de peróxido de hidrogênio por volumetria

A volumetria de óxido-redução foi utilizada para a determinação do peróxido de hidrogênio nas amostras A, B, C e D como método comparativo. Inicialmente, foi pipetado 1,0 mL da amostra, transferida para um erlenmeyer de 250 mL, adicionado 30 mL de água destilada e 20 mL de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. A titulação foi iniciada lentamente com a solução padrão de permanganato, até o aparecimento de uma coloração rósea. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodo modificado com paládio vs eletrodo de pasta de carbono

A voltametria cíclica usando eletrodo de pasta de carbono (EPC) e eletrodo de pasta de carbono contendo paládio disperso (EPC-Pd) foi empregada para avaliar a resposta do peróxido de hidrogênio.

A Figura 4 mostra os voltamogramas cíclicos na presença de $9,09 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂O₂ em tampão borato 0,1 mol L⁻¹, pH 10,0 para (a) EPC e (b) EPC-Pd. Como pode ser observada, a resposta de oxidação do peróxido de hidrogênio empregando o eletrodo de pasta modificado ocorre em torno de +1,1 V, não sendo observada nenhuma resposta quando o EPC foi usado.

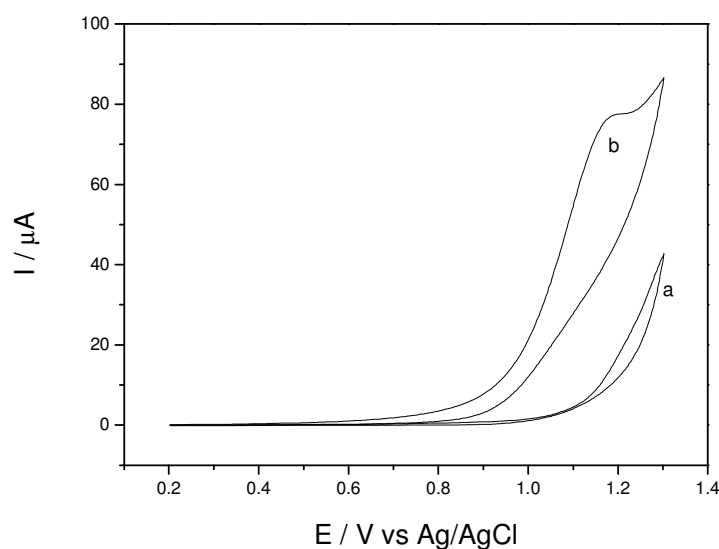


Figura 4 – Voltamogramas cíclicos: (a) eletrodo de pasta de carbono e (b) eletrodo de pasta de carbono modificado com paládio em solução tampão borato 0,1 mol L⁻¹, pH 10,0.

Com base nos estudos reportados na literatura³² e dos resultados obtidos propõe-se a seguinte reação de oxidação do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo contendo paládio disperso, como mostra a Figura 5.

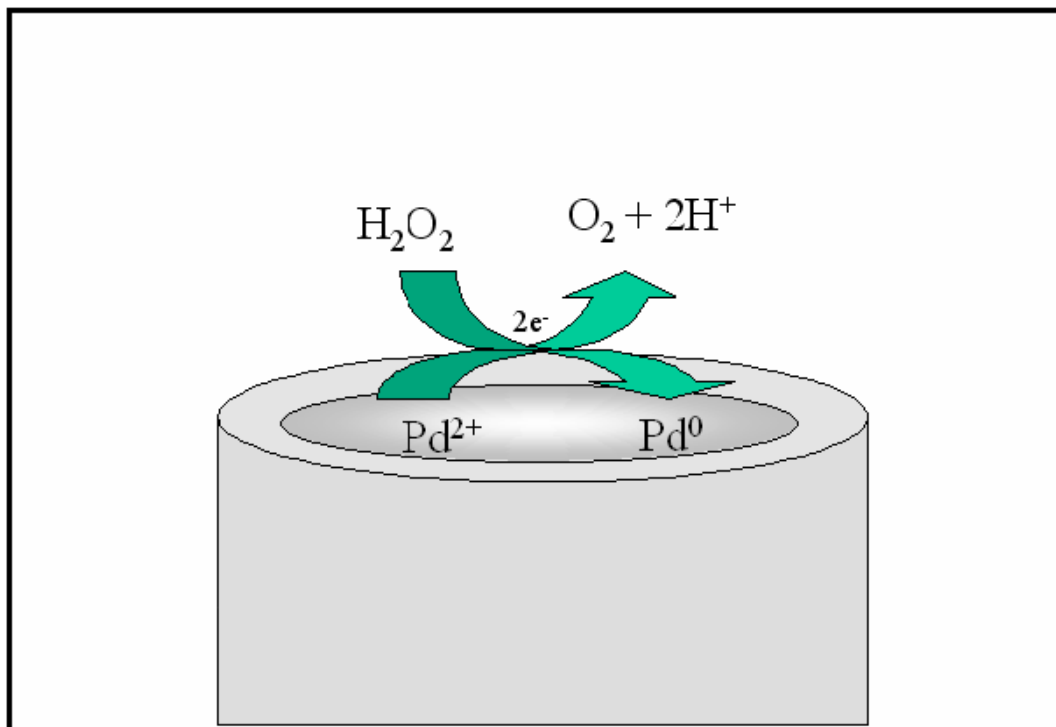
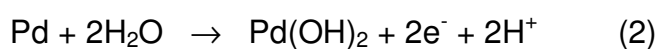


Figura 5 - Reação de oxidação do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo proposto.

O paládio presente na superfície do eletrodo esta sob a forma de hidróxido $\text{Pd}(\text{OH})_2$ devido ao alto pH utilizado. O peróxido de hidrogênio doa 2 elétrons para o metal reduzindo-o a Pd^0 e liberando água e oxigênio (1). A determinação cronoamperométrica é monitorada a partir da reação subsequente onde o Pd^0 é oxidado regenerando o catalisador em questão (2).



4.2 Estudo do potencial de oxidação

A cronoamperometria é a técnica mais empregada na literatura^{15,16} para determinação do peróxido de hidrogênio, provavelmente, devido as suas vantagens, tais como simplicidade e rapidez. Devido a este fato, essa técnica foi selecionada e realizou-se estudo de variação de potencial de oxidação. Utilizou-se uma solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ borato pH 10,0 e os valores de corrente dos cronoamperogramas foram obtidos (Figuras 6: A-C).

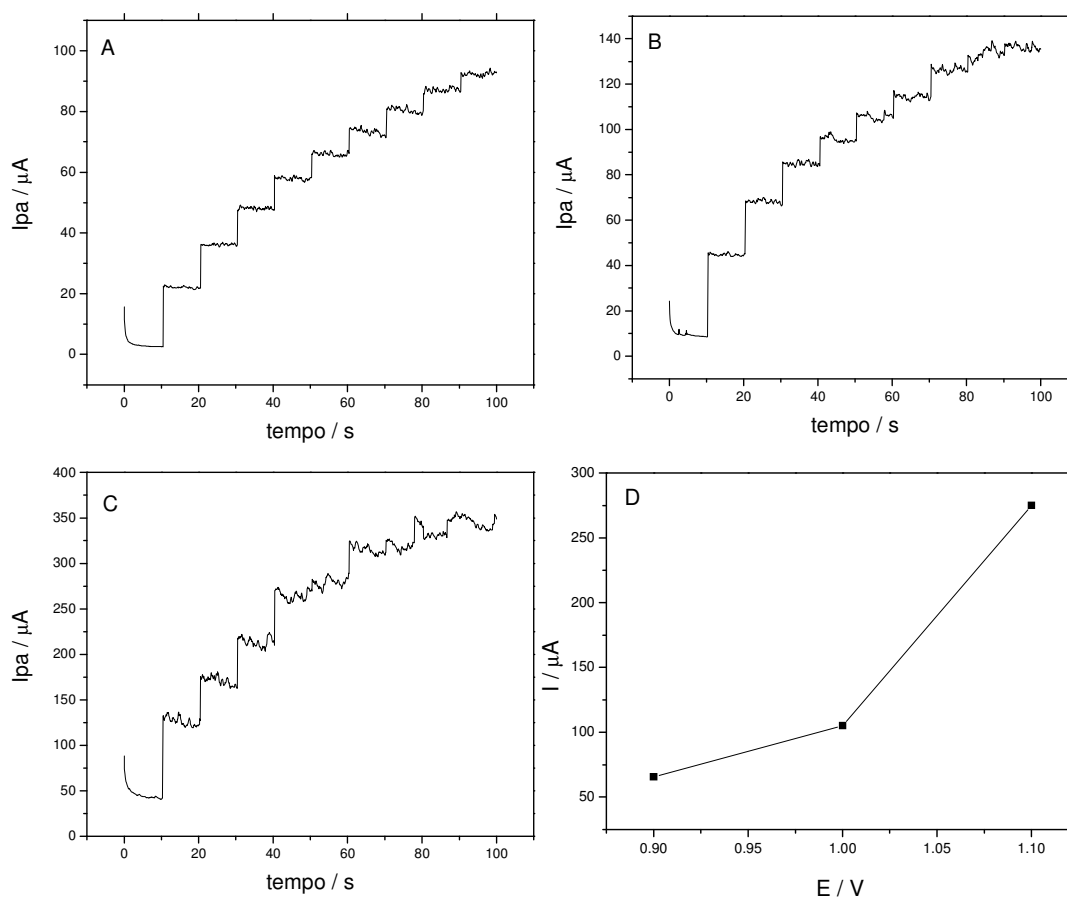


Figura 6 – Cronoamperogramas obtidos em potenciais de oxidação: (A) 0,9; (B) 1,0 e (C) 1,1 V. Estudo do (D) potencial de oxidação (0,9 a 1,1 V) sobre a resposta do eletrodo em solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se observar na Figura 6D o gráfico obtido para o estudo do potencial, onde a maior resposta foi observada em + 1,1 V decrescendo em potenciais inferiores. Porém devido a efeitos de ruídos apresentados para os potenciais 1,0 e 1,1 V, o potencial escolhido para os estudos posteriores foi de + 0,9 V.

4.3 Estudo do pH

O efeito do pH variando de 8,0 a 12,0 em solução tampão borato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre a resposta do eletrodo de trabalho usando a voltametria cíclica (inserida) e a cronoamperometria (Figura 6 A-E) foi avaliado, utilizou-se solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se observar na Figura 7 F o gráfico obtido para o estudo de pH, onde a maior resposta foi observada em pH 12,0 decrescendo em pH inferiores. Porém os cronoamperogramas para pH acima e abaixo de 10, apresentaram sinais de ruído, ocasionando a escolha do pH 10,0 para os estudos seguintes.

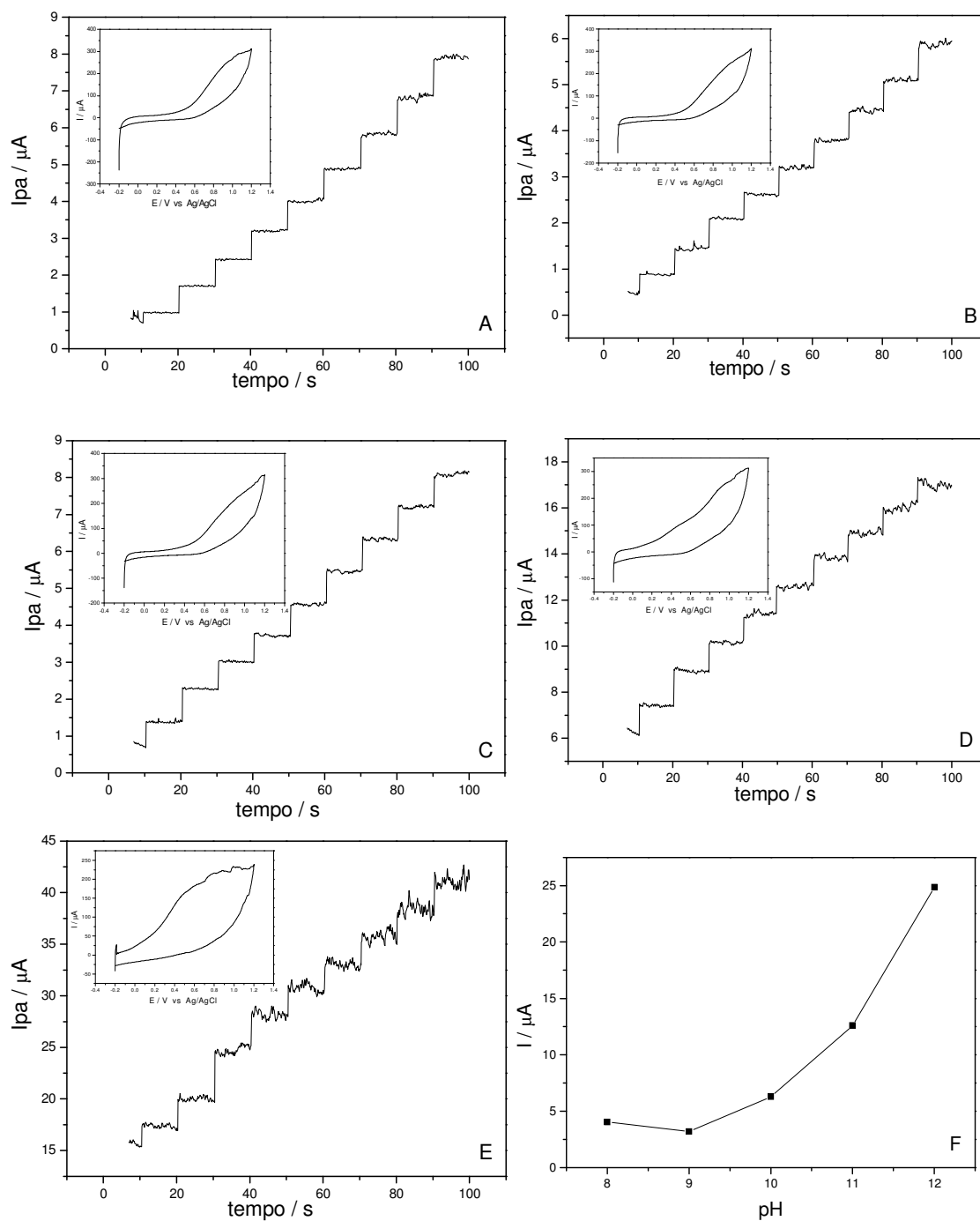


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas obtidos em pH (A) 8,0; (B) 9,0; (C) 10; (D) 11 e (E) 12,0. Efeito do (F) pH sobre a resposta do eletrodo de trabalho em solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.4 Estudo da concentração da solução tampão

O eletrólito de suporte é um eletrólito que, quando adicionado em altas concentrações, pode conferir à solução e à interface em estudo uma série de propriedades.³³ Avaliou-se a interação do eletrólito de suporte variando a concentração da solução tampão em duas concentrações distintas: 0,05 e 0,1 mol L⁻¹. A figura 8 mostra a resposta de corrente para as concentrações de eletrólito suporte estudadas.

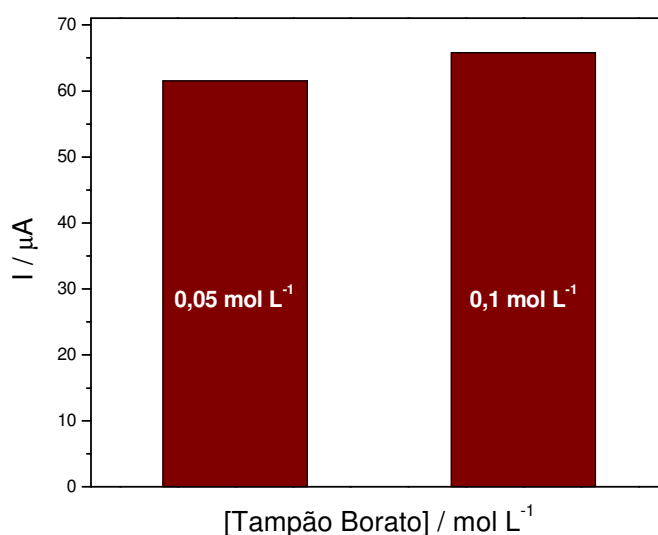


Figura 8 – Estudo da concentração (0,05 e 0,10 mol L⁻¹) da solução tampão borato (pH 10,0) sobre a resposta do eletrodo em solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

A Figura 8 mostra que a resposta do eletrodo modificado com paládio aumenta com o aumento da concentração do eletrólito suporte. A concentração da solução tampão de 0,1 mol L⁻¹ foi selecionada para os estudos posteriores.

4.5 Influência da porcentagem de paládio

Para avaliar a resposta do eletrodo em função da quantidade de Pd disperso na pasta de carbono, foram construídos seis eletrodos em diferentes proporções de paládio (0,0 a 30,0 %), contendo 70,0 % de pó de grafite e 20,0 % de Nujol. Para a realização deste estudo, utilizou-se uma solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ borato (pH 10,0).

Pode-se observar na Figura 9 a influência da porcentagem do paládio, onde a maior resposta foi observada em 10%, decrescendo em porcentagens inferiores (0,0 a 5,0%) e superiores (15,0 a 30,0%). Para o desenvolvimento deste trabalho, bem como os estudos anteriores foram realizados nessas condições (10% de Pd).

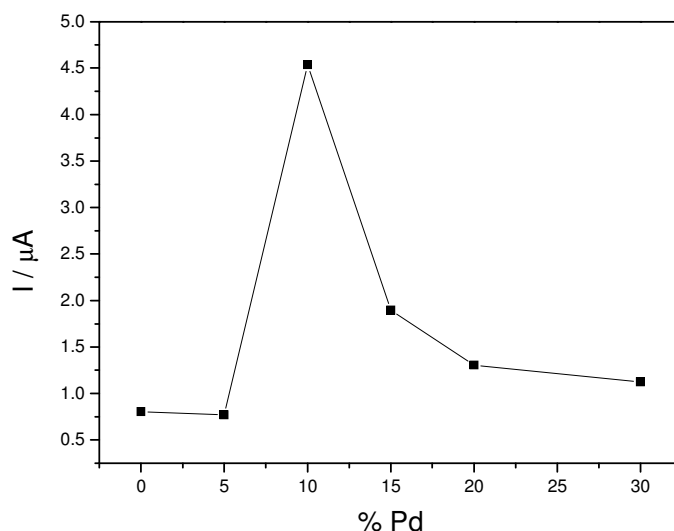


Figura 9 - Estudo da porcentagem de Pd (0,0 - 30,0 %) sobre a resposta do eletrodo em solução de peróxido de hidrogênio $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.6 Repetibilidade e reprodutibilidade

A repetibilidade do eletrodo modificado foi avaliada medindo-se a corrente resultante em uma solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0)

contendo $2,39 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Foram realizadas seis medidas consecutivas, renovando-se a solução na cela eletroquímica a cada medida de corrente. O valor da média do desvio padrão relativo obtido foi de 12,7 %.

A reprodutibilidade do eletrodo de trabalho também foi avaliada em solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0) contendo peróxido de hidrogênio. Para este estudo foram construídos três eletrodos na mesma proporção de grafite/Nujol/Pd. As medidas da corrente para os eletrodos foram obtidas substituindo os eletrodos e as soluções na cela eletroquímica. A reprodutibilidade para os 3 sensores apresentou um desvio padrão relativo de 15,0 %.

4.7 Curva analítica para o peróxido de hidrogênio

A Figura 10 mostra o cronoamperograma obtido após adições sucessivas, a cada 10s, de peróxido de hidrogênio $9,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10,0.

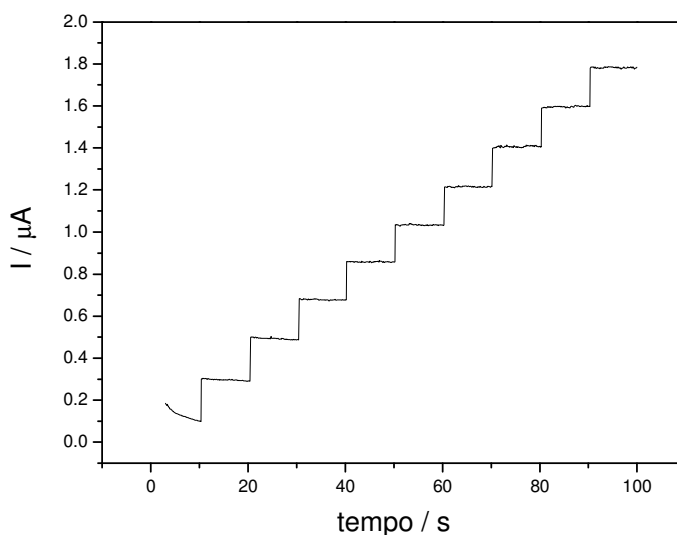


Figura 10 – Cronoamperograma em solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10,0 utilizando o eletrodo modificado com Pd para peróxido de hidrogênio: $4,87 \times 10^{-5}$; $9,70 \times 10^{-5}$; $1,45 \times 10^{-4}$; $1,92 \times 10^{-4}$; $2,39 \times 10^{-4}$; $2,85 \times 10^{-4}$; $3,31 \times 10^{-4}$; $3,77 \times 10^{-4}$ e $4,22 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 11 mostra a curva analítica do peróxido de hidrogênio utilizando os valores de corrente obtidas a partir do cronoamperograma mostrado na Figura 10. Uma relação linear foi obtida entre a corrente (μA) e a concentração de peróxido de hidrogênio no intervalo de concentração de $4,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,22 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com equação da reta $I_{pa}(\mu\text{A}) = -2,84 \times 10^{-3} + 3,96 \times 10^3 [\text{H}_2\text{O}_2]$, $r = 0,9998$.

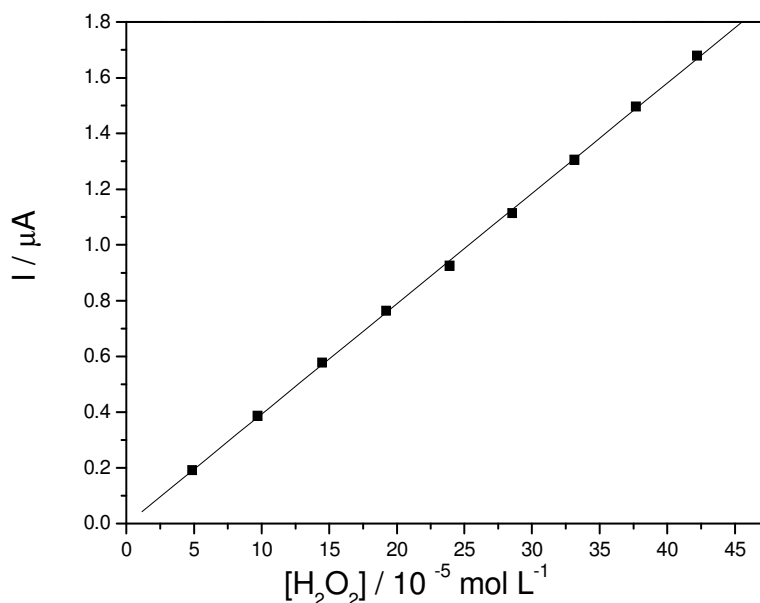


Figura 11 – Curva analítica para o peróxido de hidrogênio.

4.8 Estudo de recuperação

Amostras de água oxigenada comercial contendo peróxido de hidrogênio foram selecionadas para a realização do estudo de recuperação. Para esse estudo foram adicionados na amostra 3,14; 4,69 e 6,22 mg L^{-1} de solução de peróxido de hidrogênio padrão, seguido da determinação empregando o eletrodo proposto e cálculo da porcentagem de recuperação.

Os valores de recuperação do peróxido de hidrogênio nas amostras de água oxigenada variaram de 93,48 a 109,80 %, como mostra a tabela 2.

Tabela 2 - Estudo de recuperação do peróxido de hidrogênio.

Peróxido de Hidrogênio (mg L ⁻¹)			
Amostra	Adicionado	Recuperado	Recuperação (%)
A	3,14	3,44	109,80
	4,69	4,91	104,83
	6,22	6,41	103,01
B	3,14	3,18	101,48
	4,69	4,67	99,65
	6,22	6,26	100,73
C	3,14	3,20	101,90
	4,69	4,78	101,89
	6,22	6,35	102,15
D	3,14	2,93	93,48
	4,69	4,66	99,35
	6,22	6,16	99,02

4.9 Determinação de peróxido de hidrogênio em amostra comercial

A análise das amostras comerciais (A, B, C e D) contendo peróxido de hidrogênio utilizando o eletrodo modificado com paládio foi realizada pelo método da adição múltipla de padrão. Inicialmente, foi obtida a corrente anódica para a amostra. A seguir, foram feitas adições do padrão peróxido de hidrogênio na célula eletroquímica e, após cada adição, as correntes foram

obtidas. A Figura 12 mostra a curva de adição de padrão obtida utilizando o eletrodo proposto para a amostra A. O perfil da curva de adição para as demais amostras (não mostrados) é semelhante.

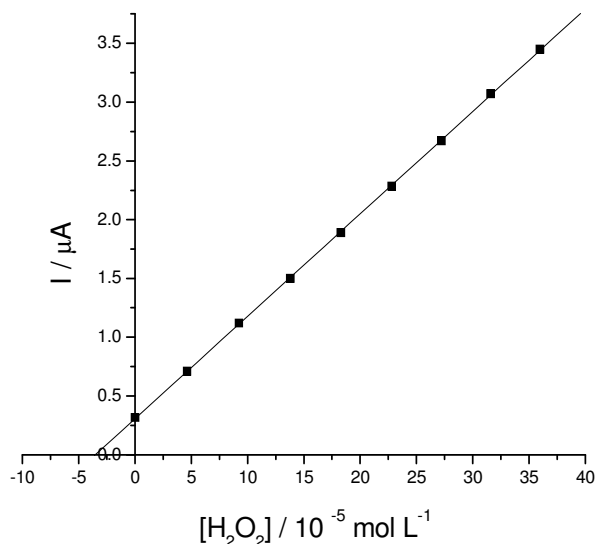


Figura 12 - Adição de padrão para a amostra A utilizando o eletrodo modificado.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos na determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada comercial utilizando o eletrodo modificado (Figura 12) e a volumetria de óxido-redução.

Tabela 3 - Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada comercial usando eletrodo modificado com paládio e volumetria de óxido-redução.

Peróxido de Hidrogênio (%)			
Amostra	Volumetria de óxido-redução	Eletrodo modificado	Erro relativo (%)
A	3,33±0,02	3,56±0,02	+ 6,90
B	3,17±0,01	3,15±0,01	- 0,63
C	3,37±0,01	3,38±0,02	+ 0,30
D	3,08±0,02	2,96±0,02	- 3,89

Como pode ser observado na Tabela 3, o eletrodo modificado com paládio apresentou bons resultados quando comparado com a técnica de volumetria de óxido-redução.

Os resultados obtidos mostram também que o eletrodo proposto utilizando a cronoamperometria pode ser um método alternativo para a determinação de peróxido de hidrogênio, já que na literatura constam métodos que exigem reagentes de alto custo para a determinação deste oxidante.

5 CONCLUSÃO

Eletrodos a base de pasta de carbono modificados tem sido largamente reportados na literatura visto que mostram simplicidade, rapidez e baixo custo na construção e usados com sucesso na determinação de diferentes analitos.

O eletrodo modificado com paládio mostrou-se efetivo na determinação de peróxido de hidrogênio nas amostras de água oxigenada comerciais.

Os teores de peróxido de hidrogênio obtidos estão em concordância com os dados obtidos empregando a técnica de volumetria de oxido-redução método comparativo utilizado, visto que apresentou uma faixa de erro relativo de -3,89 a + 6,90 %.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PRICE, D.; WORSFOLD, P. J.; MANTOURA, R. F. C.; *Trends Anal. Chem.* 1992, 11, 379.
2. ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J.; *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 313.
3. OLIVEIRA, I.R.W.Z; FERNANDES, S.C.; VIEIRA, I.C. Development of a biosensor based on gilo peroxidase immobilized on chitosan chemically crosslinked with epichlorohydrin for determination of rutin. **Journal of Pharmac. and Bio. Anal.** v. 41, p. 366-372, 2006.
4. MARTINEZ-CALATAYUD, J.; *Flow Injection Analysis of Pharmaceuticals Automation in the Laboratory*, **Taylor & Francis**: Bristol, 1996.
5. CHEN, H.; YU, H.; ZHOU, Y.; WANG, L. Fluorescent quenching method for determination of trace hydrogen peroxide in rain water. **Spectro. Acta** v. 67, p. 683-686, 2007.
6. ZHENG, X.; GUO, Z.; Potentiometric determination of hydrogen peroxide at MnO₂-doped carbon paste electrode. **Talanta**, v. 50, p. 1157-1162, 2000.
7. ANH, D. T. V.; OLTHUIS, W.; BERGVELD, P.; Hydrogen peroxide detection with improved selectivity and sensitivity using constant current potentiometry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 91, p. 1-4, 2003.
8. CLAPP, P. A.; EVANS, D. F.; SHERIFF, T. S. S.; Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with leuco Patent Blue Violet *Anal. Chim. Acta* 1989, 218,33.
9. MATSUBARA, C.; KAWAMOTO, N.; TAKAMURA, K.; **Analyst** 1992, 117, 1781.
10. SAKURAGAWA, A.; TANIAI, T.; OKUTANI, T.; Fluorometric determination of microamounts of hydrogen peroxide with an immobilized enzyme prepared by coupling horseradish peroxidase to chitosan beads **Anal. Chim. Acta**, 1998, 374, 191.
11. NAVAS, M. J.; JIMÉNEZ, A. M.; GALÁN, G.; Air analysis: determination of hydrogen peroxide by chemiluminescence **Atmos. Environ.** 1999, 33, 2279.
12. TAHIROVIĆ, A.; ČOPRA, A.; OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, Enisa.; KALCHER, Kurt.; A chemiluminescence sensor term for the previous

determination of hydrogen peroxide **Talanta**, v. 72, Issue 4, p. 1378-1385, 2007.

13. HONG, J.; MAGUHN, J.; FREITAG, D.; KETTRUP, A.; **Fresenius' J. Anal. Chem.** 1998, 361, 124.

14. PINKERNELL, U.; EFFKEMANN, S.; KARST, U.; **Anal. Chem.** 1997, 69, 3623.

15. VIANELLO, F.; ZENNARO, L.; RIGO, A. A coulometric biosensor to determine hydrogen peroxide using a monomolecular layer of horseradish peroxidase immobilized on a glass surface. **Biosensors and Bio.** v. 22, p. 2694-2699, 2007.

16. HSU, C.; CHANG, K.; KUO, J. Determination of hydrogen peroxide residues in aseptically packaged beverages using an amperometric sensor based on a palladium electrode, **Food Control** v.19, p. 223 – 230, 2008.

17. CAMACHO, C.; MATÍAS J. C.; GARCIA, D.; SIMPSON, B. K.; VILLALONGA, R.; Amperometric enzyme biosensor for hydrogen peroxide via Ugi multicomponent reaction **Electrochemistry Com.** 9 1655–1660 2007.

18. TONG, Z.; YUAN, R.; CHAI, Y.; CHEN, S.; XIE, Y.; Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on Hemoglobin/DNA/Poly-2,6-pyridinediamine modified gold electrode. **Thin Solid Films** v. 515 p. 8054–8058, 2007.

19. WEE, H.; CUNNINGHAM, J. A.; Palladium-catalyzed hydrodehalogenation of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene in water-ethanol mixtures, **Journal of Haz. Mat.** 155 1-9. 2008

20. MASHAZI, P. N.; OZOEMENA, I. K.; NYOKONG, T.; Tetracarboxylic acid cobalt phthalocyanine SAM on gold: Potencial applications as amperometric sensor for H₂O₂ and fabrication of glucose biosensor. **Electrochimica Acta** v. 52 p. 177-186. 2006.

21. ARMADA, M. P. G.; LOSADA, J.; CUADRADO, I.; ALONSO, B.; GONZÁLEZ, B.; CASADO, C. M.; ZHANG, J.; Preparation of biosensors based in a siloxane homopolymer with interacting ferrocenes for the amperometric detection of peroxides. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 101, p. 143-149, 2004.

22. SHENG, Q.; YU, H.; ZHENG, J.; Hydrogen peroxide determination by carbon ceramic electrodes modified with pyrocatechol violet. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7300-7306, 2007.
23. ZULFIKAR, D.; HIBBERT, B.; ALEXANDER, P. W.; A tubular graphite-epoxy electrode incorporating horseradish peroxidase as a potentiometric sensor for hydrogen peroxide. **Electroanalysis** v. 7 p. 722 – 725. 1995
24. SUN, Y.; ZHANG, J.; HUANG, S.; WANG, S.; Hydrogen peroxide biosensor based on the bioelectrocatalysis of horseradish peroxidase incorporated in a new hydrogel film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 101, p. 1- 7, 2007.
25. AFONSO, J. C.; LIMA, T. S.; CAMPOS, P. C.; PINHEIRO, A. A. S.; Recuperação de metais catalisadores mássicos e monométálicos, **Quim. Nova**, v. 26, No. 6, 924-930, 2003
26. SVANCARA, I.; SCHACHL, K. Testing of unmodified carbon paste electrodes. **Chem. Listy**. v. 93, p. 490-499, 1999.
27. KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1996. p. 311-312.
28. SVANCARA, I.; SCHACHL, K. Testing of unmodified carbon paste electrodes. **Chem. Listy**. v. 93, p. 490-499, 1999.
29. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006. p 653-657.
30. WANG, J.; **Analytical Electro..** Canadá: Wiley-vch, 1998. p. 27-29.
31. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S.; **Química anal. Quant. Elem..** São Paulo: Edgard Blücher, 2001. p. 215-235
32. JOHNSTON, D.; CARDOSI, M.; VAUGHAN, D.; The electrochemistry of hydrogen peroxide on evaporated gold/palladium composite electrodes. Manufacture and electrochemical characterization. **Electroanalysis**. v. 7 p. 520, 1995.
33. AGOSTINHO, S. M. L.; NETO, A. A.; ARANHA H. O eletrólito de suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**.v.27,p. 813-817, 2004.